

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 novembre 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/81658 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C25D 11/02

(74) Mandataire : CABINET GERMAIN & MAUREAU;
Boîte postale 6153, F-69466 Lyon Cedex 06 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/01269

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 25 avril 2001 (25.04.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/05321 26 avril 2000 (26.04.2000) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

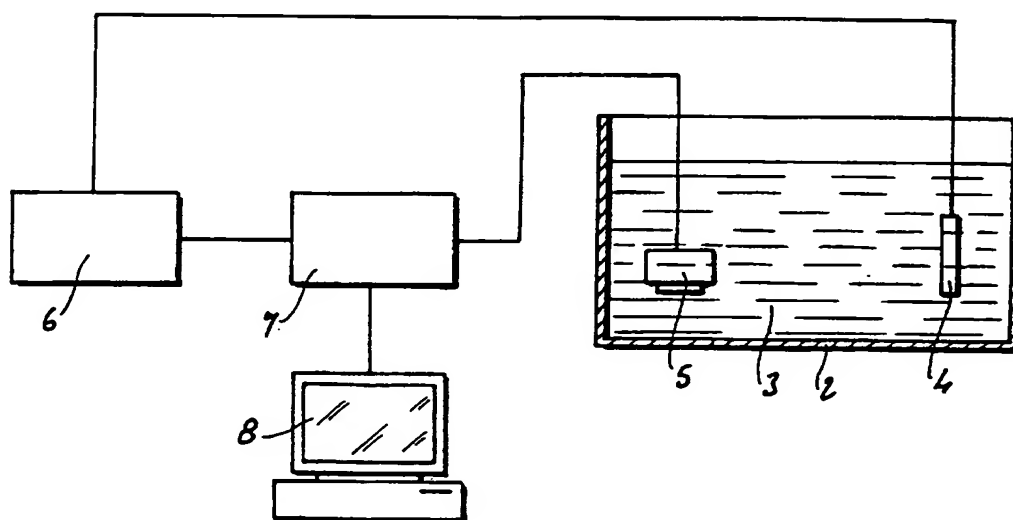
(71) Déposant et

(72) Inventeur : BEAUVIR, Jacques [FR/FR]; Impasse des
Mollards, F-74410 Saint Jorioz (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: OXIDISING ELECTROLYTIC METHOD FOR OBTAINING A CERAMIC COATING AT THE SURFACE OF A METAL

(54) Titre : PROCEDE ELECTROLYTIQUE D'OXYDATION POUR L'OBTENTION D'UN REVÊTEMENT CERAMIQUE A LA SURFACE D'UN METAL



(57) Abstract: The invention concerns a method for obtaining a ceramic coating at the surface of a metal, having semiconductor properties, such as aluminium, titanium, magnesium, hafnium, zirconium and their alloys, by physico-chemical reaction transforming the treated metal. Said method consists in immersing the metallic piece (5) to be coated in an electrolytic solution (3) consisting of an aqueous solution of alkali metal hydroxide, such as potassium or sodium, and an alkali metal oxyacid salt, the metallic piece forming one of the electrodes, and in applying to the electrodes a signal generally triangular in shape, that is having at least a front slope and a rear slope, with variable shape factor during the process, generating a current controlled in intensity, its shape and its ratio between positive intensity and negative intensity.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/81658 A1

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Procédé pour l'obtention d'un revêtement céramique à la surface d'un métal, ayant des propriétés de semi-conducteur, tel qu'aluminium, titane, magnésium, hafnium, zirconium et leurs alliages, par réaction physico-chimique de transformation du métal traité. Ce procédé consiste à immerger la pièce métallique (5) à revêtir dans un bain électrolytique (3) composé d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin, tel que potassium ou sodium, et d'un sel oxyacide d'un métal alcalin, la pièce métallique formant l'une des électrodes, et à appliquer aux électrodes une tension de signal de forme générale triangulaire, c'est-à-dire présentant au moins une pente avant et une pente arrière, à facteur de forme variable au cours du procédé, engendrant un courant contrôlé dans son intensité, sa forme et son rapport entre l'intensité positive et l'intensité négative.

PROCEDE ELECTROLYTIQUE D'OXYDATION POUR L'OBTENTION D'UN REVÊTEMENT CERAMIQUE A LA SURFACE D'UN METAL

La présente invention a pour objet un procédé électrique
5 d'oxydation par micro-arc plasma en vue d'obtenir un revêtement
céramique à la surface d'un métal ayant des propriétés de semi-conducteur.

L'aluminium, le titane, leurs alliages et tous les métaux qui
présentent des propriétés de valve (diode) ont un rapport résistance
mécanique/poids intéressant et conviennent à un large domaine
10 d'applications tels que l'aéronautique, l'automobile, la mécanique
(notamment pour des pièces mobiles, avec des charges et des contraintes
de déformation mécaniques importantes), etc.

Cependant, comme ces métaux ne présentent pas naturellement
des propriétés tribologiques et mécaniques adaptées (dureté, coefficient de
15 friction, résistance à l'abrasion, etc), des revêtements sont souvent utilisés
pour en améliorer les caractéristiques limites de ces matériaux.

Ils permettent souvent de satisfaire à des exigences
complémentaires, telles que la résistance à la corrosion en milieu acide
et/ou alcalin, la possibilité de supporter passagèrement des températures
20 élevées, ou l'obtention de propriétés diélectriques.

Plusieurs procédés de revêtement électrolytique sont employés
actuellement. Le plus utilisé, en protection contre l'usure et/ou la corrosion,
est l'anodisation dure. Elle présente toutefois des limites d'utilisation assez
rapidement atteintes.

25 Ce procédé d'anodisation permet de former des couches
d'oxyde protectrices sur les pièces en aluminium. Cependant, les
revêtements produits par cette méthode sont limités en épaisseur et ne
présentent qu'une dureté moyenne (maximum d'environ 500 Hv).

Un certain nombre d'autres techniques ont été développées
30 pour produire des revêtements plus performants, notamment en céramique,
afin de répondre à des exigences d'utilisation plus sévères : la projection
plasma par décharge d'arcs, la projection par flammes ou les techniques de
dépôts sous-vide.

Cependant, l'inconvénient est que pour obtenir une bonne
35 adhésion du revêtement, ces techniques requièrent une température de
substrat élevée, ainsi que des procédés préalables pour préparer la surface.

Par ailleurs, ces procédés ne peuvent pas concurrencer l'anodisation traditionnelle en termes d'uniformité du revêtement et/ou en coûts de production.

5 Un procédé relativement ancien (1932) d'oxydation anodique par décharges de micro-arcs ou décharges d'étincelles à l'anode a été développé afin d'obtenir des revêtements céramiques pour les pièces en aluminium, titane et magnésium et leurs alliages, comme moyen de protection contre l'abrasion sévère et la corrosion.

10 L'oxydation micro-arcs forme sur les métaux à effet de valve, comme l'aluminium et le titane, un film barrière isolant. En augmentant le potentiel anodique à plus de 200 V, le film barrière est rompu et des micro-arcs apparaissent. Si une tension élevée est maintenue, de nombreux micro-arcs s'amorcent et se déplacent rapidement sur toute la surface immergée de l'échantillon.

15 Ces ruptures diélectriques provoquent des cheminées qui traversent la couche d'oxydes (barrière) formée. Des composés complexes sont synthétisés à l'intérieur de ces cheminées. Ils se composent de matériau du substrat, d'oxydes de surface et d'éléments d'addition de l'électrolyte. Des interactions chimiques en phase plasma se produisent
20 dans les multiples décharges de surface et ont pour résultat la formation d'un revêtement croissant dans les deux directions à partir de la surface du substrat. Ceci provoque un changement graduel dans la composition des propriétés du revêtement depuis l'alliage métallique à l'intérieur du substrat jusqu'à un composé céramique complexe dans le revêtement.

25 D'après la description de l'historique de ce procédé, Gunterschulze et Betz ont été les premiers à évoquer en 1932, le procédé de dépôt anodique par étincelage appelé Anodic Spark Deposition (ASD). Ils ont observé que le matériau subissait un dépôt de l'électrolyte pendant la rupture diélectrique d'un film isolant croissant sur l'anode.

30 Cette rupture diélectrique provoque des étincelles qui apparaissent et disparaissent en se répartissant sur toute la surface de l'anode, donnant un effet de mouvement.

Les premières applications pratiques de l'ASD a été leur utilisation comme revêtement anti-corrosion sur les alliages de magnésium,
35 qui date de 1936. et ont été inclus dans une spécification militaire en 1963.

Depuis, les principaux efforts de recherches ont été menés par Gruss, McNeill et collaborateurs au Frankford Arsenal à Philadelphie, et par Brown, Wirtz, Kriven et collaborateurs à l'Université de l'Illinois à Urbana-Champaign.

5 Parallèlement, des recherches ont été menées en Allemagne de l'Est, principalement par Krysmann, Kurze, Dittrich et collaborateurs. Le procédé en allemand est appelé "Oxydation anodique par décharges d'étincelles", dont l'acronyme est ANOF. Les rapports de ces travaux dans la littérature internationale font référence à des brevets en langue
10 allemande.

Il est clair que ces recherches apportent des progrès significatifs, cependant ils restent malgré tout sommaires et les composés du revêtement formé, n'ont pas été clairement identifiés (seuls les constituants $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{OH})$ (Bohémite) ont été identifiés par rayons
15 X).

Un procédé breveté en 1974 a été mis en place pour concurrencer le revêtement sur aluminium à des fins architecturales. La méthode permet au substrat aluminium d'agir comme anode dans une solution potassium-silicate, afin qu'un revêtement silicate-alumine de
20 couleur gris-olive soit appliqué par l'utilisation d'un courant direct de 400 V demi-onde rectifié. Le procédé a lieu par une rupture diélectrique de la couche barrière, provoquant des étincelles ou scintillements visibles sur le substrat anodique, alors que Bakovets, Dolgoveseva et Nikiforova postulent trois mécanismes parallèles durant la formation du film : électrochimique,
25 oxydation plasma et oxydation chimique.

Plusieurs modifications ont été apportées à ce procédé appelé "silicodisant", comprenant l'addition d'acides carboxyliques et de composants vanadium dans le bain. Des résines de céramique ou de tétrafluoroéthylène ont été également ajoutées dans le bain afin d'apporter
30 des qualités de dureté ou de lubrification au revêtement.

L'inconvénient pour de tels procédés est l'utilisation, en terme de forme de signal, d'un courant continu (DC) de quelques mA, sous des tensions inférieures à 500 V. Il en résulte un arrêt de l'étincelage après quelques minutes (la plus grande quantité de dépôt se forme dans les
35 premières minutes). De telles conditions opératoires ne permettent de

produire que de très faibles épaisseurs de revêtement et limitent ainsi ses propriétés physiques.

D'autres procédés décrivent l'utilisation, dans des bains électrolytiques de compositions variables, des tensions alternatives qui
5 peuvent dépasser 1000 V, associées à un courant continu ou alternatif.

Il faut noter également que l'utilisation dans certains cas de tensions élevées avec des densités de courant importantes font que ces procédés sont difficilement exploitables industriellement.

Par contre, l'excellente adhésion au substrat de ce type de
10 revêtement, les caractéristiques physiques et tribologiques (grande dureté, résistance : thermique, électrique, à l'abrasion, à la corrosion, etc), la grande variété de mélanges alumino-silicate à des fins de revêtement, et le fait que le revêtement puisse se faire à l'intérieur de surfaces étroites et de géométrie complexe, figurent parmi les nombreux avantages de ce procédé.

15 Nous décrivons ci-après un type différent de procédé micro-arc capable de suivre, d'imposer et de contrôler l'évolution d'un process de revêtement céramique dans ses différentes phases. Un dispositif adapté permet d'établir les programmations optimum, en fonction de différents paramètres (nature de l'alliage, ou du métal des pièces à traiter, des
20 caractéristiques de la céramique que l'on souhaite obtenir, etc).

Trois phases principales de procédé peuvent être identifiées, suivant les descriptions que l'on trouve dans les nombreux ouvrages scientifiques et autres publications sur le sujet généralement appelé MICRO ARC OXYDATION et décrit précédemment.

25 Les pièces à traiter et les électrodes plongées dans l'électrolyte constituent un dipôle, auquel on applique l'énergie électrique fournie par un générateur.

L'électrolyte est une solution à base aqueuse, déminéralisée de préférence et comporte au moins un sel oxyacide d'un métal alcalin et un
30 hydroxyde d'un métal alcalin. Une grande variété de solutions sont décrites dans les nombreuses publications sur le sujet.

Dans la première phase qui dure suivant les alliages de quelques secondes à quelques minutes se forme une couche isolante constituée d'hydroxyde, cette couche fine est un diélectrique.

Dans la deuxième phase, on observe un claquage de cette couche diélectrique avec une activité micro-arc qui va en s'amplifiant, suivant l'énergie électrique appliquée.

5 Cette deuxième phase dure, suivant les paramètres précités, entre 15 et 30 minutes.

Dans la troisième phase, on obtient graduellement la formation d'une couche de céramique épaisse. La composition et les propriétés physiques du revêtement au cours de cette formation sont évolutives. On a pu identifier aux rayons X la présence majoritaire des éléments de type γ -
10 Al_2O_3 (bohémite) et α - Al_2O_3 corendum.

Lorsque l'on utilise un générateur délivrant une énergie électrique continue ou alternative à paramètres fixes, on constate une chute de l'intensité au cours du process avec différenciation des courbes tension-courant relevées sur oscilloscope.

15 Ceci est le résultat du procédé lui-même indépendamment de toute intervention. Dans ce cas, un des facteurs déterminants est la propriété diélectrique et l'épaisseur de la couche de céramique formée.

Les générateurs utilisés et décrits dans les différentes publications délivrent : soit un courant redressé et/ou continu, soit un
20 courant alternatif monophasé ou triphasé sinusoïdal. Des condensateurs en série sont interposés notamment pour limiter le courant dans le circuit secondaire d'utilisation et il s'en suit une forme particulière du courant. Il est également décrit des générateurs alternatifs alimentés sur courant triphasé et utilisant séquentiellement les trois phases à l'aide de thyristors
25 ou dispositifs électroniques équivalents. La forme du courant n'est que le résultat du procédé lui-même et n'est pas modifiable dans sa forme.

Le document US 5 616 229 concerne un procédé de réalisation d'un revêtement céramique par cette technique, dans lequel la tension appliquée aux électrodes est d'au moins 700 V. En dessous de cette valeur
30 de tension, il n'est pas possible d'obtenir une céramique cohérente, mais de la poudre. Il en résulte donc une consommation d'énergie très importante, notamment lorsque les pièces à revêtir de céramique sont de surface importante.

Le but de l'invention est de fournir un procédé électrolytique
35 d'oxydation par micro-arc plasma en vue d'obtenir un revêtement céramique à la surface d'un métal ayant des propriétés semi-conducteur,

tel qu'aluminium, titane, magnésium, hafnium, zirconium et leurs alliages par réaction physico-chimique de transformation du métal traité. Le but est de diminuer la porosité de la couche céramique en obtenant une couche très dense et d'épaisseur homogène sur toute la surface de la pièce. En
5 outre, un but de l'invention est de réduire le temps de croissance de la céramique à la surface de la pièce métallique tout en diminuant l'énergie électrique consommée.

A cet effet, le procédé qu'elle concerne, est caractérisé en ce qu'il consiste à :

- 10 - immerger la pièce métallique à revêtir dans un bain électrolytique composé d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin, tel que potassium ou sodium, et d'un sel oxyacide d'un métal alcalin, la pièce métallique formant l'une des électrodes,
- et à appliquer aux électrodes une tension de signal de forme
15 générale triangulaire, c'est-à-dire présentant au moins une pente avant et une pente arrière, à facteur de forme variable au cours du procédé, engendrant un courant contrôlé dans son intensité, sa forme et son rapport entre l'intensité positive et l'intensité négative.

Il est ainsi possible d'adapter la forme d'onde de tension aux
20 différentes étapes du procédé ainsi qu'au type d'alliage et aux différentes solutions de bain électrolytique. Cette forme d'onde a, de plus et conjointement, un paramètre variable en fréquence, ce qui améliore dans de grandes proportions les qualités du revêtement céramique comparées à celles obtenues par des procédés connus.

25 Différents modes de mise en oeuvre de ce procédé sont possibles. C'est ainsi que les pentes avant et arrière du signal de tension peuvent être sensiblement symétriques, ou asymétriques et d'angles variables au cours du procédé. Il est également possible, au cours du procédé, de faire évoluer la fréquence du signal triangulaire entre environ
30 100 et 400 Hz.

Suivant un mode de mise en oeuvre de ce procédé, celui-ci consiste à faire évoluer la valeur de la tension triangulaire au cours de l'électrolyse entre environ 300 et 600 V efficaces.

La valeur du courant peut également être modifiée ou fixée
35 indépendamment de la tension. Les différents paramètres (facteur de forme, valeur du potentiel, fréquence, valeur du courant, rapport UA/IC)

peuvent être modifiés simultanément ou indépendamment les uns des autres au cours du procédé.

Suivant une autre de ces caractéristiques, ce procédé consiste à contrôler séparément dans ses formes et valeurs l'énergie électrique UI en phase positive et/ou en phase négative.

Un générateur électronique de type source de courant pour la mise en oeuvre de ce procédé comportant un bloc de liaison à une alimentation électrique monophasée ou triphasée du secteur et un bloc de liaison à la cuve d'électrolyse, est caractérisé en ce qu'il comprend :

- un module de transformation du signal alternatif sinusoïdal fourni par le réseau en un signal de forme trapézoïdale ou en dents de scie,
- un module de modification de la pente et du facteur de forme du signal,
- un module de variation de la fréquence dans différents types de cycles, et
- un module de gestion de l'énergie électrique en fonction de l'énergie paramétrée et de l'énergie utilisée.

Avantageusement, ce générateur comprend, en sortie, un transformateur d'isolement avec condensateurs en série dans le primaire ou le secondaire, pour filtrer la composante continue afin d'éviter la saturation du circuit magnétique tout en insérant une sécurité d'utilisation optimale pour la protection électrique, avec liaison d'un des pôles à la terre.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, ce générateur est contrôlé par un processeur de type PC permettant de gérer les différents paramètres au fur et à mesure du déroulement du procédé.

Les variations conjuguées de la fréquence, tension, facteur de forme du signal et du courant jouent un rôle essentiel dans le procédé selon l'invention.

Le balayage des fréquences conjugué aux variations de la pente avant de notre signal triangulaire permet d'exciter tour à tour des zones intérieures peu actives et des zones extérieures à grands vecteurs d'excitation naturelle.

La pente avant raide permet d'induire l'amorçage des micro-arcs de façon très active sans élévation de la tension moyenne. La pente lente maintient un courant constant pendant le temps nécessaire à la réaction physico-chimique au sein du plasma. Le contrôle de la pente arrière a

également des répercussions sur le courant négatif. Le pic négatif de courant aide à diffuser les ions nécessaires à la continuité de la formation de la couche de céramique dans certaines phases du processus. Il sert également à obtenir une réduction de porosité résiduelle en fin de procédé.

5 Les pentes symétriques du signal favorisent une croissance rapide et régulière de la couche de céramique, et permettent l'inclusion d'éléments additifs que l'on peut ajouter dans le bain et suivant les caractéristiques du revêtement céramique que l'on souhaite obtenir pour l'utilisation optimale des pièces.

10 Cette situation est beaucoup plus efficace que celle obtenue à partir d'une sinusoïde ou d'un courant continu décrits dans les documents de l'art antérieur.

La mise en oeuvre du procédé selon l'invention présente les principaux avantages suivants :

- 15 - formation optimale de la couche d'hydroxyde ;
- réduction significative de la rugosité de la surface de la couche ;
- amélioration de l'adhésion du revêtement au substrat ;
- croissance progressive de la couche d'oxyde ;
- 20 - croissance rapide de la couche de céramique de type $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corendum) ;
- permet de contrôler et réduire efficacement le taux de porosité résiduel inhérent au procédé fondamental de micro-arc lui-même et ce surtout avec certains alliages ;
- 25 - amélioration du traitement sur des catégories d'aluminium fortement alliés ;
- obtention d'une couche plus épaisse et plus dense dans un temps réduit de plus de moitié (50 %) ;
- permet de relancer les micro-arcs en phase avancée du
- 30 traitement pour obtenir des épaisseurs plus importantes (suivant les alliages) de 40 μm à 300 μm sans destruction de la couche existante ;
- réduction de la consommation d'énergie de plus de 50 % ;
- réduction d'un facteur de 35 % de la puissance calorifique émise ;
- 35 - obtention d'une meilleure homogénéité hors des lignes de fuite du courant dues aux angles et aux contours des pièces à traiter ;

- possibilité d'imprégnation sous vide, au trempé ou au pistolage ou autre, de résine polymère élastomère ou autre composé organique.

Pour une capacité comparée identique matérialisée en dm^2 de surface traitée, il est possible d'utiliser avec ce nouveau procédé une
5 section de câble d'alimentation réduite de 50 %.

La puissance énergétique du réseau qui fournit l'alimentation électrique est réduite dans les mêmes proportions ainsi que l'abonnement de la tranche de comptage de l'énergie électrique consommée.

Il s'en suit une forte économie et une diminution substantielle du
10 coût de revient du traitement avec une qualité accrue. Quand on sait que l'un des principaux écueils industriels réside dans cette grande consommation d'énergie électrique, ce procédé offre déjà dans ce domaine un avantage important.

Vu sous un autre aspect, cette même installation est capable, à
15 partir d'une énergie électrique d'une certaine valeur, de doubler la capacité de traitement par rapport à un générateur classique utilisant le signal sinusoïdal du réseau de distribution. Les courbes de tension/courant obtenues montrent les différences fondamentales des pics d'énergie positifs et négatifs obtenus par le procédé. Un contrôle total de ces
20 paramètres met en évidence la possibilité d'obtenir les valeurs et les formes de courant souhaitées à n'importe quelle étape de croissance de la couche au cours du traitement.

L'invention est expliquée, ci-après, en référence au dessin schématique annexé représentant une forme d'exécution du dispositif pour
25 la mise en oeuvre du procédé ainsi que quelques courbes illustrant le procédé :

Figure 1 est une vue très générale de l'installation ;

Figure 2 est une vue d'un schéma-bloc du générateur de courant ;

30 Figures 3, 4 et 5 sont trois diagrammes illustratifs respectivement du signal de tension d'attaque lorsque celui-ci est équilibré, du signal d'intensité/tension correspondant prise aux bornes de la charge et courbes de puissance positives et négatives y relatives ;

Figures 6, 7 et 8 sont trois vues correspondant respectivement
35 à figures 3, 4 et 5 dans le cas où la pente avant du signal de tension est plus forte que la pente arrière ;

Figures 9, 10 et 11 sont trois vues correspondant respectivement à figures 3, 4 et 5 dans le cas où la pente arrière du signal de tension est plus importante que la pente avant.

La figure 1 illustre l'agencement général d'une installation, dans laquelle la cuve est désignée par la référence générale 2 et contient un bain électrolytique 3 constitué par une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin, tel que potassium ou sodium, et d'un sel oxyacide d'un métal alcalin. A l'intérieur de l'électrolyte plongent une contre-électrode (cathode) 4 et une "anode" 5 qui est constituée par la pièce à revêtir par transformation du métal lui-même, cette pièce étant réalisée en un métal ou alliage métallique ayant des propriétés de semi-conducteur. A la figure 1, sont également représentés un bloc d'alimentation en courant 6, un générateur de tension 7 et un micro-ordinateur 8 commandant et contrôlant les paramètres variables suivant les séquences du procédé.

La figure 2 représente, de façon plus détaillée, le générateur 7. L'alimentation est réalisée à la partie gauche de la figure 2, à l'emplacement désigné par la référence 9. Ce générateur comprend un module 10 de transformation du signal 50 périodes alternatif sinusoïdal en signal triangulaire ou trapézoïdal. Le module 12 est destiné à réaliser des modifications de la pente et du facteur de forme du signal de tension. Le module 13 commande la variation de la fréquence dans différents types de cycles, par exemple de 70 à 400 Hz.

Le module 14 relié au micro-ordinateur 8 assure la gestion de l'énergie électrique en fonction de l'énergie paramétrée et de l'énergie réellement utilisée. Le signal de sortie est désigné par la référence 15. Il est possible de disposer en sortie un transformateur d'isolement, non représenté avec condensateur en série dans le primaire ou le secondaire pour filtrer la composante continue, afin d'éviter la saturation du circuit magnétique, tout en insérant une sécurité d'utilisation optimale pour la protection électrique, avec liaison d'un des pôles à la terre.

Les courbes illustrées aux figures 3 à 11 montrent bien les conséquences de la variation de pente avant et arrière du signal de tension, notamment sur la puissance électrique, et sur la répartition des phases positives et négatives de celle-ci. Il est remarquable de noter que l'ajustement de la puissance est réalisé facilement en faisant varier les pentes avant et arrière du signal de tension.

Comme il ressort de ce qui précède, l'invention apporte une grande amélioration à la technique existante en fournissant un procédé de mise en oeuvre très économique permettant de réaliser un dépôt céramique d'épaisseur homogène, et d'excellente qualité, sur des pièces métalliques,

5 même de grande surface.

REVENDICATIONS

1. Procédé électrolytique d'oxydation par micro-arc plasma en vue d'obtenir un revêtement céramique à la surface d'un métal, ayant des
5 propriétés de semi-conducteur, tel qu'aluminium, titane, magnésium, hafnium, zirconium et leurs alliages, par réaction physico-chimique de transformation du métal traité, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- immerger la pièce métallique (5) à revêtir dans un bain électrolytique (3) composé d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal
10 alcalin, tel que potassium ou sodium, et d'un sel oxyacide d'un métal alcalin, la pièce métallique formant l'une des électrodes,

- et à appliquer aux électrodes une tension de signal de forme générale triangulaire, c'est-à-dire présentant au moins une pente avant et une pente arrière, à facteur de forme variable au cours du procédé,
15 engendrant un courant contrôlé dans son intensité, sa forme et son rapport entre l'intensité positive et l'intensité négative.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les pentes avant et arrière du signal de tension sont sensiblement symétriques.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les
20 pentes avant et arrière du signal de tension sont asymétriques et d'angles variables au cours de l'électrolyse.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à faire évoluer la valeur de la tension triangulaire entre 300 et 600 V efficaces, au cours du procédé.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en
25 ce qu'il consiste à faire varier la fréquence du signal triangulaire entre 100 et 400 Hz, au cours du procédé.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à faire évoluer ou à fixer la valeur du courant
30 indépendamment de la valeur de la tension.

7. Procédé selon l'ensemble des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste à faire varier indépendamment au cours du procédé les différents paramètres : facteur de forme, valeur du potentiel, fréquence, valeur du courant.

8. Procédé selon l'ensemble des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste à faire varier simultanément au cours du

procédé au moins certains des différents paramètres : facteur de forme, valeur du potentiel, fréquence, valeur du courant, rapport UA/IC.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à contrôler séparément dans ses formes et valeurs
5 l'énergie électrique UI en phase positive et/ou en phase négative.

10. Générateur électronique de type source de courant pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 9, comportant un bloc de liaison (9) à une alimentation électrique monophasée ou triphasée du secteur et un bloc de liaison à la cuve d'électrolyse,
10 caractérisé en ce qu'il comprend :

- un module (10) de transformation du signal alternatif sinusoïdal fourni par le réseau en un signal de forme trapézoïdale ou en dents de scie,
- un module (12) de modification de la pente et du facteur de
15 forme du signal,
- un module (13) de variation de la fréquence dans différents types de cycles, et
- un module (14) de gestion de l'énergie électrique en fonction de l'énergie paramétrée et de l'énergie utilisée.

- 20 11. Générateur selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend, en sortie, un transformateur d'isolement avec condensateurs en série dans le primaire ou le secondaire, pour filtrer la composante continue afin d'éviter la saturation du circuit magnétique tout en insérant une sécurité d'utilisation optimale pour la protection électrique, avec liaison
25 d'un des pôles à la terre.

12. Générateur selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce qu'il est contrôlé par un processeur (8) de type PC permettant de gérer les différents paramètres au fur et à mesure du déroulement du procédé.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG 1

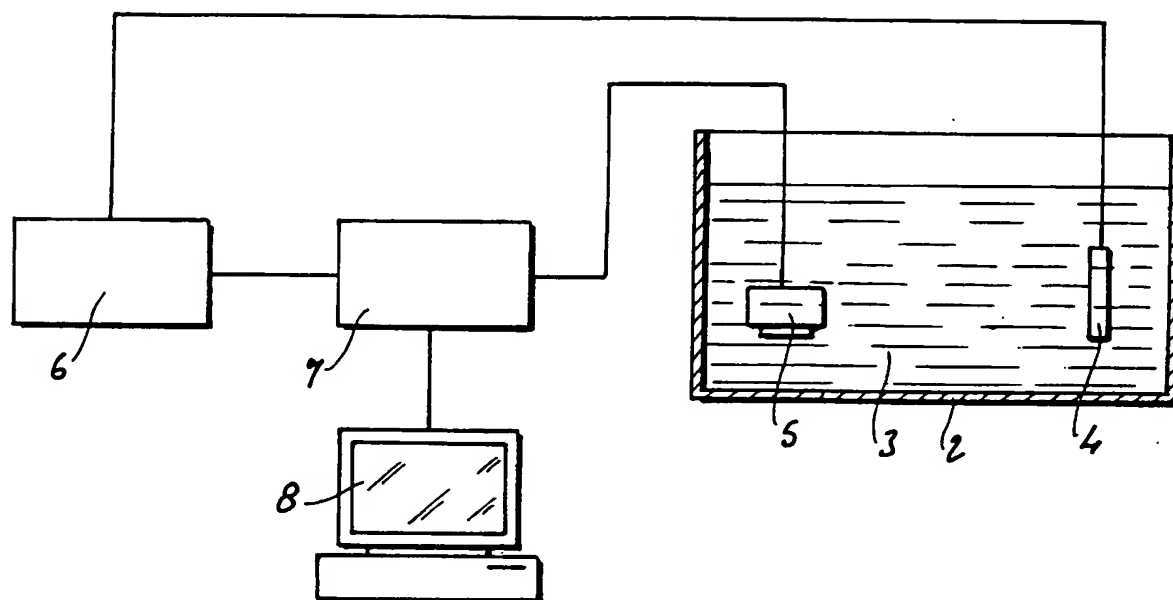
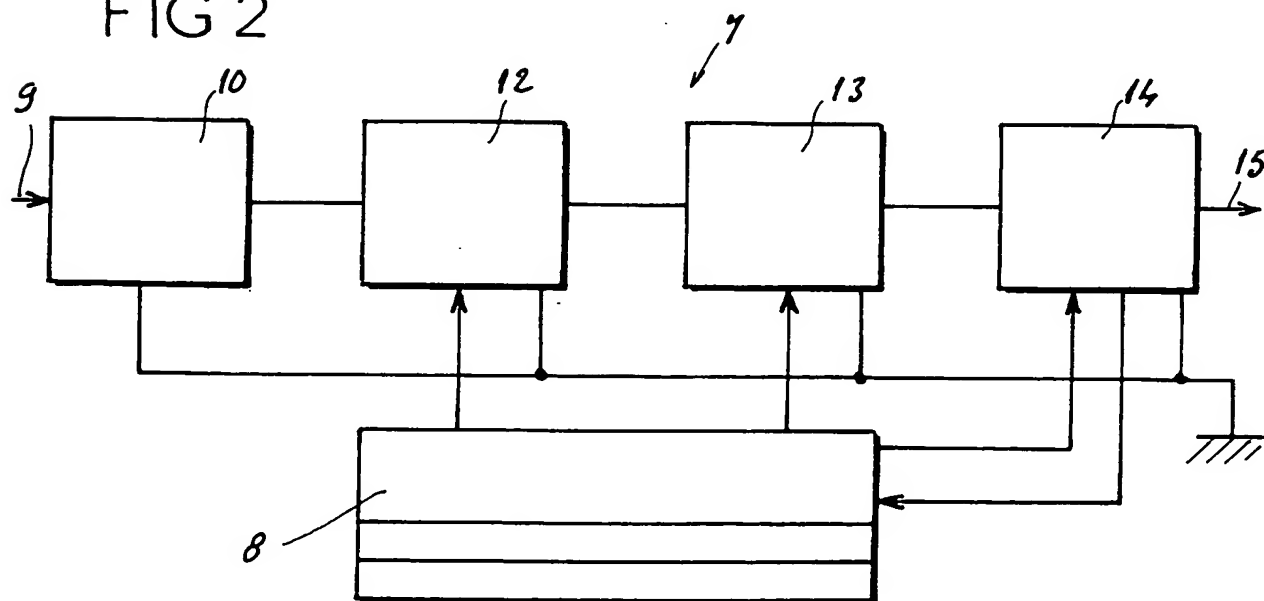


FIG 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG 3

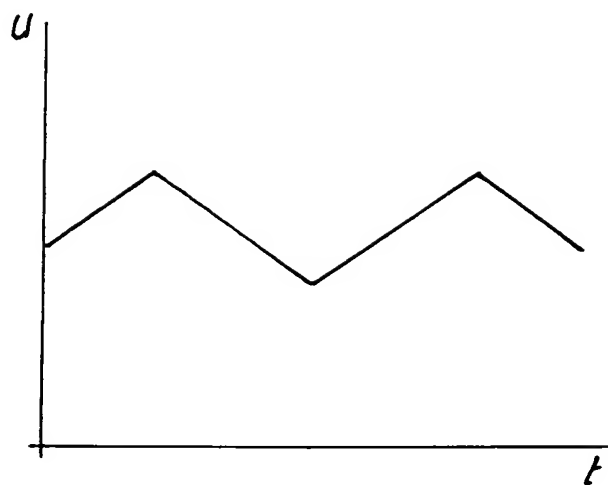


FIG 4

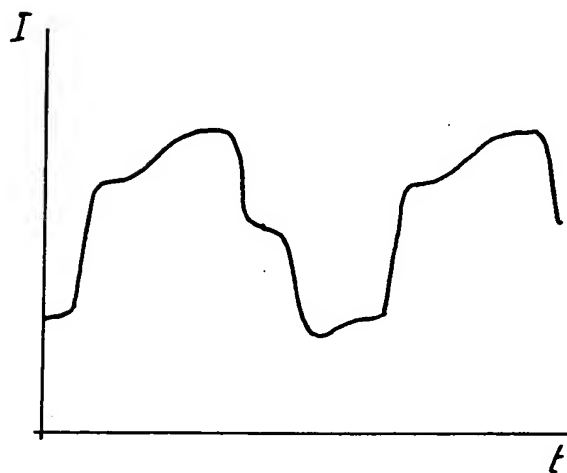
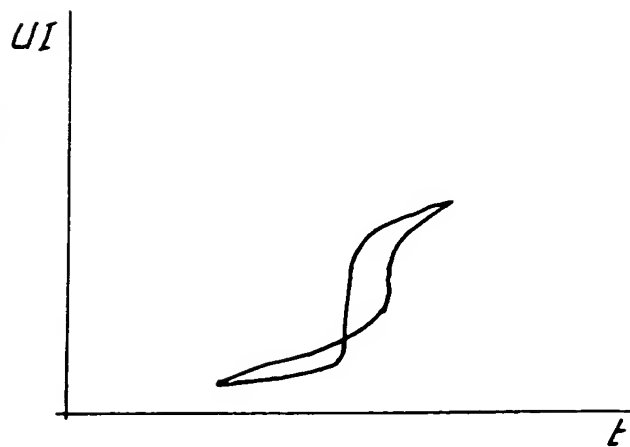
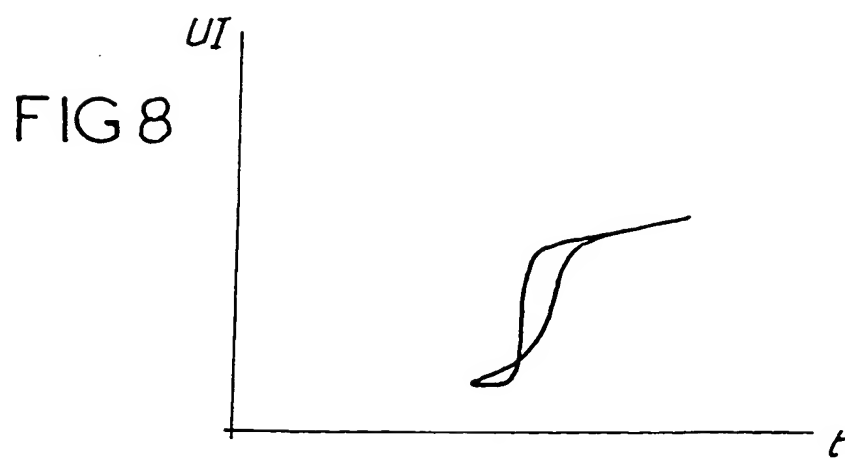
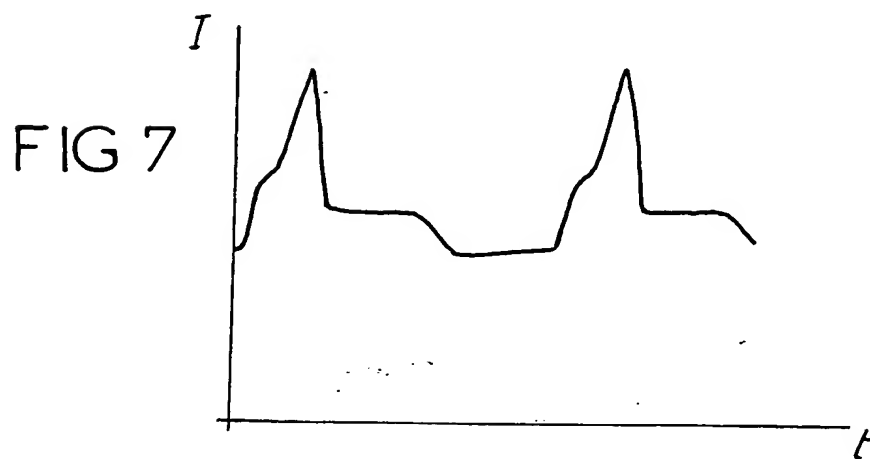
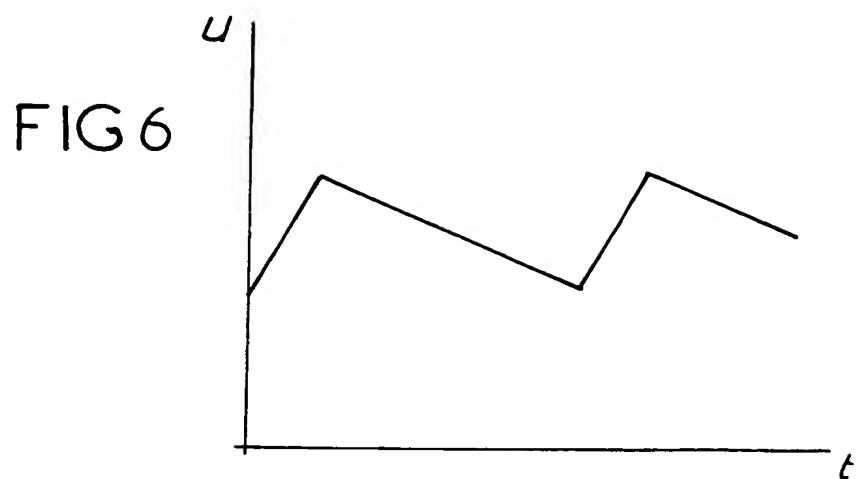


FIG 5



THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG 9

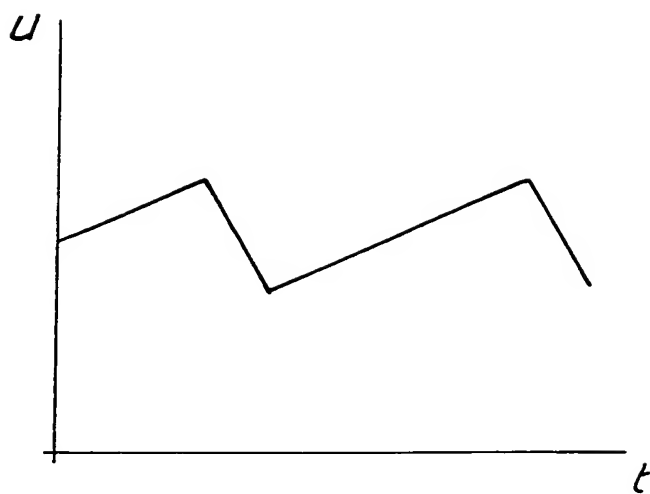


FIG 10

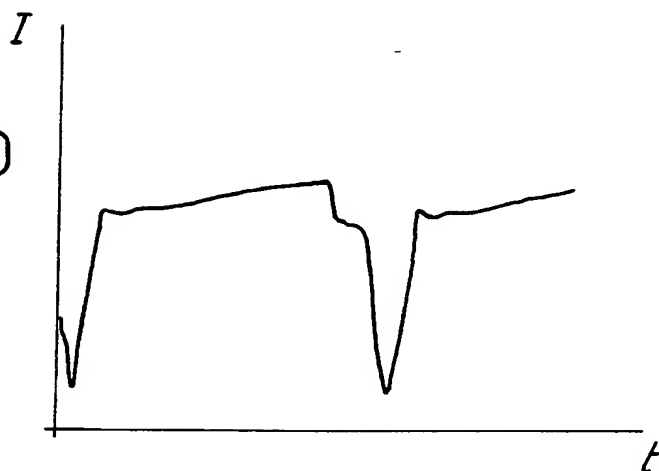
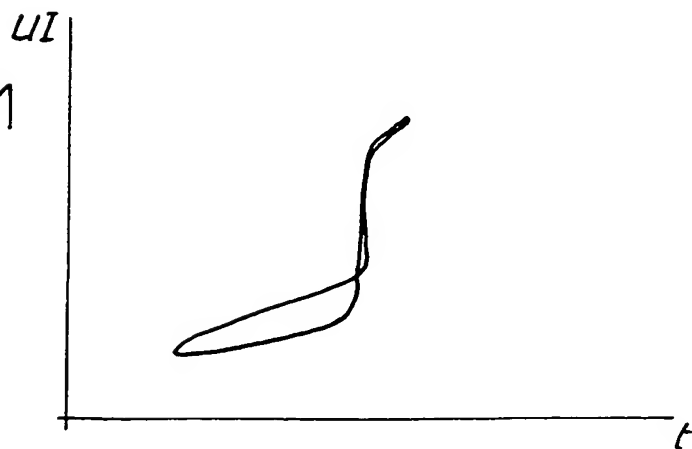


FIG 11



THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire PHM/BEAUVIR	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 01/ 01269	Date du dépôt international(jour/mois/année) 25/04/2001	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 26/04/2000
Déposant Beauvir, Jacques		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☒ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1

☐ Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C25D11/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C25D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 616 229 A (HITERER MISHA ET AL) 1 avril 1997 (1997-04-01) cité dans la demande abrégé figure 1 colonne 2, ligne 62 - ligne 67 colonne 3, ligne 57 - colonne 4, ligne 15 colonne 4, ligne 23 - ligne 34 colonne 6, ligne 21 - ligne 35 revendications 1-4,6	1,6-12
A	colonne 4, ligne 49 - ligne 60 figure 1 --- -/--	2-5



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/08/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zech, N

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199527 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1995-205092 XP002158795 & RU 2 023 762 C (MOSC OBED INGEOKOM ENERGIYA SCI ENG BUR), 30 novembre 1994 (1994-11-30) abrégé</p> <p>---</p>	1,6-12
A	<p>US 5 720 866 A (EROKHINE ALEKSEY. ET AL) 24 février 1998 (1998-02-24) colonne 7, ligne 6 - ligne 55 colonne 8, ligne 10 - ligne 19 revendications 1-3,13,14,17,18</p> <p>---</p>	1,2,6-12
A	<p>WO 99 31303 A (ISLE COAT LIMITED ; SHATROV ALEXANDR SERGEEVICH (RU); OBSHESTVO S) 24 juin 1999 (1999-06-24) abrégé</p> <p>---</p>	1,8,9
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199731 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1997-340324 XP002158793 & RU 2 070 622 C (BOLSHAKOV V A), 20 décembre 1996 (1996-12-20) abrégé</p> <p>---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1995-246412 XP002158794 & WO 95 18250 A (AGROMET RES ENG CENTRE), 6 juillet 1995 (1995-07-06) abrégé</p> <p>---</p>	1,3-5
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199342 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1993-334616 XP002158796 & SU 1 767 043 A (SECT ELEC MACH CONS DES INST), 7 octobre 1992 (1992-10-07) abrégé</p> <p>---</p>	1,4,5
A	<p>DD 257 274 A (KARL MARX STADT TECH HOCHSCHUL) 8 juin 1988 (1988-06-08) revendication 1 exemples</p> <p>-----</p>	1,4,5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01269

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5616229	A	01-04-1997	IL 109857 A	15-06-1998
RU 2023762	C	30-11-1994	NONE	
US 5720866	A	24-02-1998	NONE	
WO 9931303	A	24-06-1999	EP 1050606 A	08-11-2000
RU 2070622	C	20-12-1996	NONE	
WO 9518250	A	06-07-1995	RU 2110623 C	10-05-1998
SU 1767043	A	07-10-1992	NONE	
DD 257274	A	08-06-1988	AT 76117 T	15-05-1992
			DE 3870925 A	17-06-1992
			EP 0280886 A	07-09-1988
			JP 63195295 A	12-08-1988
			US 4869789 A	26-09-1989

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/01269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 616 229 A (HITERER MISHA ET AL) 1 April 1997 (1997-04-01) cited in the application abstract figure 1 column 2, line 62 - line 67 column 3, line 57 - column 4, line 15 column 4, line 23 - line 34 column 6, line 21 - line 35 claims 1-4,6	1,6-12
A	column 4, line 49 - line 60 figure 1 ----- -/--	2-5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Δ document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2001

Date of mailing of the international search report

14/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01269

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199527 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1995-205092 XP002158795 & RU 2 023 762 C (MOSC OBED INGEOKOM ENERGIYA SCI ENG BUR), 30 November 1994 (1994-11-30) abstract</p>	1,6-12
A	<p>US 5 720 866 A (EROKHINE ALEKSEY ET AL) 24 February 1998 (1998-02-24) column 7, line 6 - line 55 column 8, line 10 - line 19 claims 1-3,13,14,17,18</p>	1,2,6-12
A	<p>WO 99 31303 A (ISLE COAT LIMITED ;SHATROV ALEXANDR SERGEEVICH (RU); OBSHESTVO S) 24 June 1999 (1999-06-24) abstract</p>	1,8,9
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199731 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1997-340324 XP002158793 & RU 2 070 622 C (BOLSHAKOV V A), 20 December 1996 (1996-12-20) abstract</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1995-246412 XP002158794 & WO 95 18250 A (AGROMET RES ENG CENTRE), 6 July 1995 (1995-07-06) abstract</p>	1,3-5
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199342 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1993-334616 XP002158796 & SU 1 767 043 A (SECT ELEC MACH CONS DES INST), 7 October 1992 (1992-10-07) abstract</p>	1,4,5
A	<p>DD 257 274 A (KARL MARX STADT TECH HOCHSCHUL) 8 June 1988 (1988-06-08) claim 1 examples</p>	1,4,5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01269

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5616229 A	01-04-1997	IL 109857 A	15-06-1998
RU 2023762 C	30-11-1994	NONE	
US 5720866 A	24-02-1998	NONE	
WO 9931303 A	24-06-1999	EP 1050606 A	08-11-2000
RU 2070622 C	20-12-1996	NONE	
WO 9518250 A	06-07-1995	RU 2110623 C	10-05-1998
SU 1767043 A	07-10-1992	NONE	
DD 257274 A	08-06-1988	AT 76117 T	15-05-1992
		DE 3870925 A	17-06-1992
		EP 0280886 A	07-09-1988
		JP 63195295 A	12-08-1988
		US 4869789 A	26-09-1989

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/018709

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 28 MAR 2002

Référence du dossier du déposant ou du mandataire PHM/CM	POUR SUITE À DONNER Voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR 01/ 01269	Date du dépôt international (jour/mois/année) 25/04/2001	Date de priorité (jour/mois/année) 26/04/2000
Classification internationale des brevets (CIB) ou classification nationale et CIB C25D11/02		
Déposant Beauvir, Jacques		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.

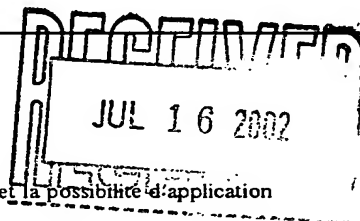
2. Ce **RAPPORT** comprend 2 feuilles, y comprise la présente feuille de couverture.


☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent _____ feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée quant à la nouveauté l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale



Date de présentation de la demande d'examen préliminaire international 29/10/2001	Date d'achèvement du présent rapport 21/03/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office Européen des Brevets D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Fonctionnaire autorisé JACOBS J J E +49-89-2399-2828



THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Base du rapport

Le présent rapport d'examen préliminaire international se base sur la demande telle que déposée initialement.

V. Déclaration motivée selon la règle 66.2.a (ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

A la lumière des documents cités dans le rapport de recherche internationale, il est considéré que l'invention telle que revendiquée dans l'une au moins des revendications ne semble pas répondre aux critères énoncés à l'article 33.1 PCT, c'est-à-dire qu'elle ne semble pas être nouvelle ou impliquer une activité inventive (voir rapport de recherche internationale, en particulier les documents cités X et/ou Y et les références des revendications correspondantes).

THIS PAGE BLANK (USPTO)